

10/523 418
Rec'd PTO 01 FEB 2005
PCT/JP 03/09548
#27

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 8 月 2 日

REC'D 12 SEP 2003

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 2 6 0 2 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 2 6 0 2 0]

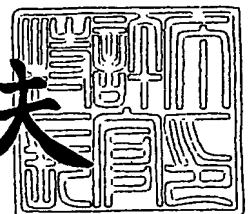
出 願 人
Applicant(s): 日 本 電 気 株 式 会 社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 8 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 0 1 7 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 34103702

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 16/26
B82B 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 本郷 廣生

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110928

【弁理士】

【氏名又は名称】 速水 進治

【電話番号】 03-3461-3687

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 138392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110433

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担持基板およびそれを用いたカーボンナノチューブの成長方法ならびにカーボンナノチューブを用いたトランジスタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボンナノチューブの気相成長に用いられる触媒担持基板であって、

(a) カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第一の領域と、

(b) 周期表 2 族～14 族から選択される一種以上の元素を含む金属またはその化合物（但し第一の領域においてカーボンナノチューブ気相成長触媒として選択した物質を除く）を含む第二の領域と、

が表出する主面を有することを特徴とする触媒担持基板。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の触媒担持基板において、前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブであることを特徴とする触媒担持基板。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の触媒担持基板において、前記カーボンナノチューブ気相成長触媒は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、Mo および Mn からなる群から選択されるいずれか一種以上を含有する金属または化合物を含むことを特徴とする触媒担持基板。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の触媒担持基板であって、前記第二の領域を構成する金属または化合物は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、Zn および Sn からなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とする触媒担持基板。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の触媒担持基板であって、当該触媒担持基板の主面に、前記第二の領域を含む触媒担体膜と、前記第一の領域を含み前記触媒担体膜の一部を覆う触媒膜と、がこの順で形成されていることを特徴とする触媒担持基板。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の触媒担持基板であって、前記触媒膜が、蒸着法、スパッタリング法または CVD 法により形成された膜であることを特徴とする触媒担持基板。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 に記載の触媒担持基板であって、前記触媒

担体膜は、周期表 2 族～14 族から選択される一種以上の元素を含む金属膜と、前記金属膜の上部が酸化処理または水酸化処理された膜とを含むことを特徴とする触媒担持基板。

【請求項 8】 請求項 5 乃至 7 いずれかに記載の触媒担持基板であって、前記触媒担体膜の表面は、アルミニウム自然酸化膜、ベーマイト、 α アルミナ、 γ アルミナ、 δ アルミナ、および θ アルミナから選ばれた少なくとも一つを含むことを特徴とする触媒担持基板。

【請求項 9】 基板と、該基板の主面に設けられた触媒含有膜と、該触媒含有膜から基板水平方向に伸長したカーボンナノチューブと、前記カーボンナノチューブの触媒含有膜側の部分と接続する第一の電極と、前記カーボンナノチューブの他方側の部分と接続する第二の電極と、前記カーボンナノチューブに電圧を印可するゲート電極と、を備えることを特徴とするトランジスタ。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のトランジスタにおいて、前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブであることを特徴とするトランジスタ。

【請求項 11】 請求項 9 または 10 に記載のトランジスタにおいて、前記ゲート電極は、前記カーボンナノチューブの上部に設けられたことを特徴とするトランジスタ。

【請求項 12】 請求項 9 乃至 11 いずれかに記載のトランジスタにおいて、前記ゲート電極は、前記基板の裏面に設けられたことを特徴とするトランジスタ。

【請求項 13】 請求項 9 乃至 12 いずれかに記載のトランジスタにおいて、前記第二の電極は、前記第一の電極と離間して前記第一の電極の周囲を囲むように形成されたことを特徴とするトランジスタ。

【請求項 14】 請求項 9 乃至 13 いずれかに記載のトランジスタにおいて、前記触媒含有膜は、

(a) カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第一の領域と、

(b) 周期表 2 族～14 族から選択される一種以上の元素を含む金属またはその化合物（但し第一の領域においてカーボンナノチューブ気相成長触媒として選択した物質を除く）を含む第二の領域と、

を含む表面を有することを特徴とするトランジスタ。

【請求項 15】 請求項 9 乃至 14 いずれかに記載のトランジスタにおいて、前記第二の領域を構成する金属または化合物は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、Zn および Sn からなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とするトランジスタ。

【請求項 16】 請求項 9 乃至 15 いずれかに記載の前記カーボンナノチューブ気相成長触媒は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、Mo および Mn からなる群から選択されるいずれか一種以上を含む金属または化合物を含むことを特徴とするトランジスタ。

【請求項 17】 請求項 9 乃至 16 いずれかに記載のトランジスタにおいて、前記触媒含有膜は、前記第二の領域を含む触媒担体膜と、前記第一の領域を含み前記触媒担体膜の一部を覆う触媒膜と、を含むことを特徴とするトランジスタ。

【請求項 18】 請求項 17 に記載のトランジスタにおいて、前記触媒膜は、周期表 2 族～14 族から選択される一種以上の元素を含む金属膜と、前記金属膜の上部が酸化処理または水酸化処理された膜とを含むことを特徴とするトランジスタ。

【請求項 19】 請求項 1 乃至 8 いずれかに記載の触媒担持基板を用い、前記触媒担持基板表面に炭素を含む原料ガスを供給しカーボンナノチューブを成長させる工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 20】 請求項 19 に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブであることを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 21】 請求項 19 または 20 に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記カーボンナノチューブを前記触媒担持基板の面内水平方向に成長させることを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 22】 請求項 19 乃至 21 いずれかに記載のカーボンナノチューブの成長方法において、カーボンナノチューブを成長させる前記工程を実行する際、前記触媒担持基板に電界を印加することにより前記カーボンナノチューブを

配向させることを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 23】 請求項 19 乃至 22 いずれかに記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記触媒担持基板の表面に還元性ガスを接触させる工程をさらに含み、該工程の後、カーボンナノチューブを成長させる前記工程を実行することを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 24】 基板上に、所定の形状にパターンニングされた触媒含有膜を形成する工程と、該工程の後、基板表面に炭素材料含有ガスを供給し基板水平方向にカーボンナノチューブを成長させる工程と、を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 25】 請求項 24 に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブであることを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 26】 請求項 24 または 25 に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記触媒含有膜は、

- (a) カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第一の領域と、
 - (b) 周期表 2 族～14 族から選択される一種以上の元素を含む金属またはその化合物（但し第一の領域においてカーボンナノチューブ気相成長触媒として選択した物質を除く）を含む第二の領域と、
- を含む表面を有することを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 27】 請求項 24 乃至 26 いずれかに記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記カーボンナノチューブ気相成長触媒は、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、Mo および Mn からなる群から選択されるいずれか一種以上を含有する金属または化合物を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 28】 請求項 24 乃至 27 いずれかに記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記第二の領域を構成する金属または化合物は、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、Zn および Sn からなる群から選択される一または二以上の元素を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 29】 請求項 24 乃至 28 いずれかに記載のカーボンナノチューブの成長方法において、触媒含有膜を形成する前記工程は、基板上に、所定の形状にパターニングされた触媒担体膜を形成する工程と、前記触媒担体膜表面の一部を覆う触媒膜を形成する工程と、を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 30】 請求項 29 に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、触媒担体膜を形成する前記工程は、基板上に周期表 2 族～14 族から選択される一種以上の元素を含む金属膜を形成する工程と、前記金属膜の上部を酸化処理または水酸化処理することにより前記触媒担体膜を形成する工程と、を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 31】 請求項 29 または 30 に記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記触媒膜を、蒸着法、スパッタリング法または CVD 法により形成することを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 32】 請求項 24 乃至 31 いずれかに記載のカーボンナノチューブの成長方法において、カーボンナノチューブを成長させる前記工程を実行する際、前記基板に電界を印加することにより前記カーボンナノチューブを配向させることを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 33】 請求項 24 乃至 32 いずれかに記載のカーボンナノチューブの成長方法において、前記触媒担持基板の表面に還元性ガスを接触させる工程をさらに含み、該工程の後、カーボンナノチューブを成長させる前記工程を実行することを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法。

【請求項 34】 請求項 24 乃至 33 いずれかに記載のカーボンナノチューブの成長方法により、基板表面に水平方向に伸長するカーボンナノチューブを形成した後、前記カーボンナノチューブの触媒含有膜側の部分と接続する第一の電極と、前記カーボンナノチューブの他方の側の部分と接続する第二の電極とを形成する工程と、前記カーボンナノチューブに電圧を印可するゲート電極を形成する工程と、を含むことを特徴とするトランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基板上でカーボンナノチューブを成長させるのに用いられる触媒担持基板およびカーボンナノチューブの成長方法、ならびにカーボンナノチューブを利用したトランジスタ等の素子に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

高品質な単層カーボンナノチューブの製造方法として化学気相成長反応（CVD）法が有望視されている。なぜなら、触媒を制御することで単層カーボンナノチューブの成長を制御できる可能性を有しているからである。

【0003】

一般に、単層カーボンナノチューブの製造には、炭素材料のほかに鉄、コバルト、ニッケル等の触媒金属が必要である。従来の気相成長による単層カーボンナノチューブの製造方法では、アルミナ、あるいはシリカなどの金属酸化物のナノパーティクル（微細粒子）、またはゼオライトなどの孔構造を有する材料が触媒の担体として用いられていた。これらの担体を触媒となる鉄などの塩と一緒に溶媒に溶かして触媒溶液を調製し、この触媒溶液を基板上に塗布して乾燥して、単層カーボンナノチューブ形成用の触媒とする。

【0004】

Nature 第395巻878頁（1998年）には、触媒塩として硝酸鉄・9水和物（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）およびモリブデンルアセチルアセトナート（ $\text{Mo}(\text{acac})_2$ ）と、担体としてアルミナ・ナノパーティクルを用いた触媒溶液を使用し、メタンガスを炭素供給源として単層カーボンナノチューブを合成する例が開示されている。また、別の例として、Chemical Physics Letter 第296巻195頁（1998年）には、アルミナ・ナノパーティクルと鉄およびMo塩とを、それぞれ担体、触媒として用いた触媒溶液を利用し、COを炭素供給源として単層カーボンナノチューブをCVD成長する方法が記載されている。

【0005】

ところが、上記のように触媒溶液を利用した方法では、単層カーボンナノチュ

ープを選択的に成長させることが困難であった。触媒を所定のパターンに形成するためには、所定の開口部を設けたレジストをマスクとして利用する方法が採用され、通常、以下の二つの方法が考えられる。

【0006】

第一の方法は、いわゆるリフトオフ法とよばれるものである。シリコン基板全面にレジストを形成した後、カーボンナノチューブを合成させたい場所のレジストを除去し、次いで触媒溶液を基板全面に塗布し、乾燥する。その後、基板をレジストの溶媒に浸漬してレジスト上に付着した触媒をレジストごと取り除く。この方法は金属薄膜のパターニングに一般的に用いられている。

【0007】

第二の方法は、まず触媒溶液を基板全面に塗布し乾燥した後、その上にレジストを塗布し、パターニングを施すものである。この場合はカーボンナノチューブを成長させたい部分にはレジストを残す。その後、なんらかの方法でレジストに覆われていない部分の触媒を除去する。

【0008】

ところが第一の方法の場合、レジストを溶かさない溶液を触媒溶液の溶媒に使用する必要があった。また、レジストパターンのレジストがない部分に所望の厚さの触媒を付着させることが非常に困難であった。実際にアルミナのナノパーティクルと硝酸鉄・九水和物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) およびモリブデニルアセチルアセトナート ($\text{Mo}(\text{acac})_2$) をメタノールに溶解させ、ポリメチルメタクリレート (PMMA) レジストをパターニングした例が上述の Nature 誌第 395 巻 878 頁 (1998 年) に掲載されているが、この方法では、パターニングされた触媒の端部があいまいであり、また、触媒のパターン形状もレジストのパターンを反映していない。このことから、ナノパーティクルを用いる手法はパターン形成の制御性に課題があることが分かる。

【0009】

また第二の方法を採用した場合、カーボンナノチューブを合成させない箇所の触媒および担体を除去する方法としてドライエッチングあるいはウェットエッチングが考えられるが、レジストの耐エッチング性が鉄やアルミナよりも低いため

に、レジストのパターン形状を保持することが現状では困難である。

【0010】

さらに、上記第一および第二の方法では、上記課題にくわえ、触媒担体膜と基板との密着性が十分に得られず、剥離が生じやすいという課題を有していた。

【0011】

こうした溶液を用いる方法の問題点を解決する方法として、基板上に触媒膜を蒸着法等のドライプロセスにより形成し、この触媒膜からカーボンナノチューブを成長させる方法が知られている。以下、ドライプロセスにより触媒薄膜を形成する従来技術について説明する。

【0012】

特開 2001-20072 号公報は、大面積基板の変形温度以下の低温で垂直に整列された高純度カーボンナノチューブを大量合成する方法に関するものである。同公報には、基板上に触媒金属膜を形成した後、触媒金属膜を蝕刻して分離されたナノサイズの触媒金属粒子を作成した後、熱化学気相蒸着法を用いて基板上に整列された複数個のカーボンナノチューブを形成することが記載されている。触媒金属膜の下部には、触媒金属膜と基板とが相互反応してシリサイド膜が形成されることを防止するため、シリコン酸化膜またはアルミナ膜等の絶縁膜を設けても良いことが記載されている。

【0013】

また、特開 2001-115070 号公報および特開 2001-115071 号公報には、「Ni、Cu 等の非触媒金属」の薄膜を下地層として形成せしめ、その上に Fe、Co 等の触媒金属薄膜を所定のパターンに形成させ、この薄膜パターン上にグラファイトナノファイバーを成長せしめる技術が記載されている。同公報によれば触媒金属薄膜と非触媒金属との間に合金化が起こり、両薄膜間の密着性が向上するとともに、下地層と基板との間の密着性もさらに向上すると記載されている。また、特開 2001-115071 号公報には、Ni 薄膜上に Fe の薄膜パターンを形成し、この Fe パターン上にのみカーボンナノチューブを形成させた構造体が開示されている。

【0014】

しかしながら上記公報記載の技術では、十分に高い収率を得ることは必ずしも容易ではなかった。最近、サファイア単結晶基板上に鉄薄膜を蒸着した場合、単層カーボンナノチューブが成長可能であることが本発明者により発表された（Chemical Physics Letters 誌（2002年）投稿）。このことは、触媒を担持する物質によって単層カーボンナノチューブの成長が影響されていることを示しており、担体と触媒金属との相乗作用が重要な意味を持つことを示している。ところが上記公報記載の技術は、こうしたカーボンナノチューブの収率の観点から触媒を担持する下地層を設計しているのではなく、シリサイド反応の防止（特開2001-20072号公報）、あるいは、触媒金属と基板との密着性の向上（特開2001-115070号公報および特開2001-115071号公報）の観点からそれぞれ下地層を設けているのである。したがって、従来技術では、カーボンナノチューブを高い収率で成長させるという点について、なお改善の余地を有していた。

【0015】

また、上記公報記載の技術は、いずれも電界放出型ディスプレイ等の用途への適用を意図したものであり、多層カーボンナノチューブを基板垂直方向に成長させ、これをデバイスに応用しようとするものであった。したがって、基板に対して水平方向に成長させたカーボンナノチューブをデバイスに応用する技術、特に単層カーボンナノチューブを利用する技術に対して有用な知見を与えるものではなかった。

【0016】

一方、最近、単層カーボンナノチューブを用いたトランジスタの開発が盛んに行われており、APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 80, NUMBER 20, 20 MAY 2002には、単層カーボンナノチューブを用いたトップゲートタイプのトランジスタが記載されている。

【0017】

このトランジスタは、ソース電極、ドレイン電極およびこれらの間に配置された単層カーボンナノチューブを有し、このカーボンナノチューブ上にゲート電極が設けられた構成を有している。

【0018】

このトランジスタは、以下の工程を経て作製される。まずシリコン基板上にシリコン酸化膜を形成し、その上にカーボンナノチューブを分散する(溶液に分散したものをスピコート)。次いでAFM(原子間力顕微鏡)の探針を用いてカーボンナノチューブの位置を決める。その後、電子線露光でソース電極、ドレイン電極を形成(リフトオフ法)する。ソース・ドレイン電極の構成絶縁膜はチタンを用いる。ソース・ドレイン電極形成後、アニールによりTiCを形成する。これにより、ソース・ドレイン電極とカーボンナノチューブとの密着性が向上する。その後、ソース電極、ドレイン電極およびカーボンナノチューブ上に絶縁膜を形成し、さらにその上にゲート電極を形成する。以上によりカーボンナノチューブを用いたトランジスタが完成する。

【0019】

しかしながら、このトランジスタでは、ソース・ドレイン電極とカーボンナノチューブとの接触抵抗を安定的に低抵抗に維持することは困難であった。上記従来技術では、電極材料としてチタンを用いカーボンナノチューブとの合金化を図ることでこの点を改良しているが、高速動作可能なトランジスタを実現するためには、さらに低い接触抵抗が望まれる。また、上記従来技術では、カーボンナノチューブの位置決めが煩雑な工程が必要となるため、歩留まりの点でもなお改善の余地を有していた。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、触媒含有膜の基板に対する密着性およびパターンニング特性を改善し、設計通りの形状にパターンニングされたカーボンナノチューブを基板表面に安定的に形成することにある。また本発明の別な目的は、カーボンナノチューブ、特に基板水平方向に伸長する単層カーボンナノチューブを、高い収率で生成する技術を提供することにある。さらに本発明の別な目的は、上記技術により得られたカーボンナノチューブを利用して、高速動作性・高集積性に優れるトランジスタ等の電子素子を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、カーボンナノチューブの気相成長に用いられる触媒担持基板であって、

(a) カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第一の領域と、

(b) 周期表 2 族～14 族から選択される一種以上の元素を含む金属またはその化合物（但し第一の領域においてカーボンナノチューブ気相成長触媒として選択した物質を除く）を含む第二の領域と、

が表出する主面を有することを特徴とする触媒担持基板が提供される。

【0022】

また本発明によれば、この触媒担持基板を用い、前記触媒担持基板表面に炭素を含む原料ガスを供給し、カーボンナノチューブを成長させる工程を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法が提供される。

【0023】

また本発明によれば、基板と、該基板の主面に設けられた触媒含有膜と、該触媒含有膜から基板水平方向に伸長したカーボンナノチューブと、前記カーボンナノチューブの触媒含有膜側の部分と接続する第一の電極と、前記カーボンナノチューブの他方側の部分と接続する第二の電極と、前記カーボンナノチューブに電圧を印可するゲート電極と、を備えることを特徴とするトランジスタが提供される。

【0024】

また、基板上に、所定の形状にパターンニングされた触媒含有膜を形成する工程と、該工程の後、基板表面に炭素材料含有ガスを供給し基板水平方向にカーボンナノチューブを成長させる工程と、を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの成長方法が提供される。

【0025】

また、上記カーボンナノチューブの成長方法により、基板表面に水平方向に伸長するカーボンナノチューブを形成した後、前記カーボンナノチューブの触媒含有膜側の部分と接続する第一の電極と、前記カーボンナノチューブの他方の側の

部分と接続する第二の電極とを形成する工程と、前記カーボンナノチューブに電圧を印可するゲート電極を形成する工程と、を含むことを特徴とするトランジスタの製造方法が提供される。

【0026】

本発明に係る触媒担持基板は、特定元素を含む金属またはその化合物を含む第一の領域と、カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第二の領域とが表出する表面を有しているため、カーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを好適に成長させ、高い収率を得ることができる。この基板の第二の領域は、カーボンナノチューブ成長の原料ガスとなる炭素化合物を分解する性質を有しており、この性質と上記触媒との相乗作用により、高い収率が実現されるものと考えられる。また、第二の領域は、触媒と基板とを強固に密着させる作用を有しており、基板上に安定的に配置されたカーボンナノチューブを得ることができる。

また、本発明に係るカーボンナノチューブの成長方法によれば、高品質のカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを高い収率で安定的に得ることができる。得られたカーボンナノチューブは、基板との密着性に優れており、高速動作性・高集積性に優れるトランジスタ等の電子素子に好適に応用することができる。

【0027】

また、本発明に係るトランジスタは、カーボンナノチューブと電極との間の密着性に優れる。また、カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブとした場合、高速動作性に優れる素子特性を安定的に得ることができる上、電圧印可によりカーボンナノチューブ中に流れるチャネル電流が大きく変動することから、理想的なトランジスタを得ることができる。

【0028】

さらに本発明に係るトランジスタの製造方法は、上述のカーボンナノチューブの成長方法を利用してカーボンナノチューブ部分を形成するため、高速動作性、信頼性に優れたトランジスタを良好な製造安定性で得ることができる。

【0029】

本発明において、触媒膜および触媒担体膜は、いずれもエッチングにより容易

にパターニングすることができるため、所望の形状の素子を歩留まり良く作製することが可能となる。

【0030】

【発明の実施の形態】

本発明において、カーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブのいずれとすることもできる。単層カーボンナノチューブとした場合、トランジスタ等、高速動作性を要求される電子デバイスに好適に応用することができる。

【0031】

本発明において、触媒含有膜の表面は、

- (a) カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第一の領域と、
 - (b) 周期表2族～14族から選択される一種以上の元素を含む金属またはその化合物（但し第一の領域においてカーボンナノチューブ気相成長触媒として選択した物質を除く）を含む第二の領域と、
- を含むものとすることができる。

こうすることにより、基板密着性、パターニング特性、収率に優れるカーボンナノチューブを生成することが可能となる。

ここで、カーボンナノチューブ気相成長触媒としては、Ni、Fe、Coなどの鉄族、Pd、Pt、Rhなどの白金族、La、Yなどの希土類金属、あるいはMo、Mnなどの遷移金属のいずれかを含む単体金属、合金または化合物が例示される。このうち、Fe、Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、La、Y、MoおよびMnからなる群から選択されるいずれか一種以上を含有する金属または化合物が好ましく用いられる。

また、第二の領域を構成する金属または化合物としては、Al、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される一または二以上の元素を含むものが例示される。このうち、Al、Mo、Ti、Ta、Mgおよびこれらを含む酸化物や水酸化物が好ましく用いられる。このような材料を用いることにより、カーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを、高い収率で得ることができる。

【0032】

本発明において、触媒担体膜および触媒膜が積層した触媒含有膜を設け、この触媒含有膜からカーボンナノチューブを成長させた構成を採用することができる。この場合、触媒膜は触媒担体膜の一部を覆うようにする。これらの膜は、蒸着法、スパッタリング法またはCVD法により形成することができる。

かかる構成を採用した場合、触媒担体膜は、周期表2族～14族から選択される一種以上の元素を含む金属膜と、この金属膜の上部が酸化処理または水酸化処理された膜とを含む構成とすることができる。この場合、金属酸化膜または金属水酸化膜が触媒担体となり、触媒担体と基板との間に金属膜が介在する構造となるため、基板に対する密着性が良好となる上、触媒担体の膜質が良好となる。この結果、基板に対する密着性に優れ、電気特性の良好なカーボンナノチューブを基板上に高い収率で形成することができる。

また上記構成を採用した場合、以下のようなプロセス上の利点が得られる。第一に、金属膜を形成した後、所定の形状にパターニングし、その後で金属膜上部を酸化処理または水酸化処理するプロセスをとることができるので、パターニングを正確かつ容易に行うことができる。第二に、金属酸化膜や金属水酸化膜を良好な膜質で膜厚制御性良く形成することができる。たとえばこれらの膜をスパッタリング法で形成すると、酸素原子等が脱離して所望の組成の膜が得られない場合がある。上記構成を採用すれば、このような組成の変動を低減することができる。第三に、酸化または水酸化の処理条件を適宜調整することにより、酸化膜や水酸化膜の構造を制御し、カーボンナノチューブの収率を調整することが可能となる。これにより、収率を高めたい素子領域や逆に収率を抑えたい素子領域について、それぞれ所望の密度でカーボンナノチューブを形成することも可能となる。酸化膜や水酸化膜の構造制御によりカーボンナノチューブの収率が変化する理由は必ずしも明らかではないが、これらの膜のLewis 酸点の密度や分布が変動することが影響しているものと推察される。

上記構成の具体例としては、触媒含有膜として、下層にアルミニウム膜を配置し、その上にアルミニウム自然酸化膜、ベーマイト、 α アルミナ、 γ アルミナ、 δ アルミナ、および θ アルミナから選ばれた少なくとも一つを含む膜を形成した

構成を例示することができる。このような構造とした場合、上述した利点が顕著となる。

【0033】

本発明のトランジスタにおいて、ゲート電極は、カーボンナノチューブの上部に設けることができるほか、カーボンナノチューブと同一面内に隣接して設けたり、基板裏面に設けることもできる。要はカーボンナノチューブ中に電界を生じさせる位置に設けられていればよい。

【0034】

本発明のトランジスタにおいて、第一および第二の電極のうち、一方がソース電極、他方がドレイン電極として機能する。第一および第二の電極の配置は種々の形態をとることができる。第一および第二の電極を離間して設け、これらの間にゲート電極を設けた配置とすることができる。また、第二の電極を、第一の電極と離間して第一の電極の周囲の一部または全部を囲むように形成された配置とすることができる。

【0035】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

[第一の実施の形態]

本実施形態は、単層カーボンナノチューブを基板水平方向に成長する方法に関するものである。本実施形態におけるカーボンナノチューブの成膜プロセスを図14に示す。まず、基板上に第一の金属からなる金属膜を成膜した後（ステップ101）、その表面を酸化または水酸化して金属酸化物あるいは水酸化物からなる触媒担体膜を形成する（ステップ102）。次いでこの触媒担体膜表面に第二の金属またはその金属の化合物を含む触媒膜を形成する（ステップ103）。つづいて、触媒膜を含む基板表面に還元性ガスを接触させて還元処理する工程を実施した後（ステップ104）、触媒膜上に供給した炭素原料を気相熱分解して単層カーボンナノチューブを成長させる（ステップ105）。

【0036】

本実施形態で用いる基板は、シリコン、石英、サファイア、MgOなどの結晶基板、アルミナ、ガラスなどの非晶質基板、またその他の金属基板を用いること

ができる。本実施形態では用いる基板は500℃以上の温度で安定であることが望ましい。カーボンナノチューブ成長時の熱処理や、触媒担体となる酸化物あるいは水酸化物を得るために行う熱処理に耐え得ることが必要だからである。

【0037】

本実施形態において、第一の金属としては、たとえばAl、Mo、Ti、Ta、Cr、Cu、Mn、Mg、Zr、Hf、W、Ru、Rh、ZnおよびSnからなる群から選択される一または二以上の元素を含む金属を使用することができる。

【0038】

第二の金属としては、単層カーボンナノチューブの気相熱分解成長において触媒作用を示す各種の金属を用いることができる。例えば、Ni、Fe、Coなどの鉄族、Pd、Pt、Rhなどの白金族、La、Yなどの希土類金属、あるいはMo、Mnなどの遷移金属のいずれか一種以上を含有する金属または化合物を用いることができる。

【0039】

本実施形態では、触媒膜と触媒担体膜の組み合わせが重要となる。すなわち、触媒担体膜を構成する材料として、500℃以上の処理温度において触媒膜を構成する材料のシンタリング（焼結）を抑制し得る材料が選択される。例えば、鉄（触媒膜）とシリコン酸化膜（触媒担体膜）の組み合わせでは、鉄の微細粒形が多く観察され、単層カーボンナノチューブの収量が非常に小さい。触媒膜として鉄を用いる場合の触媒担体膜として適当なものとしては、酸化アルミニウムを例示することができる。

【0040】

以下、図14に示す各ステップの詳細について説明する。

【0041】

(i)ステップ101およびステップ102（第一の金属膜形成およびその表面処理）

本実施形態では、基板上に成膜した第一の金属膜を酸化して金属酸化物または金属水酸化物からなる触媒担体膜が形成される。第一の金属膜は、従来のように

粉状、あるいは微粒子状である必要はなく、平面状に成膜したものから生成できる。金属酸化物または金属水酸化物からなる触媒担体膜の形状には制限はなく、平坦であっても微細構造であってもよい。

【0042】

本実施形態における第一の金属膜の厚みは特に制限がなく適宜設定することができる。例えば原子一層程度の厚みでも数百ミクロン程度の厚みでも、表面が酸化あるいは水酸化されれば良い。

【0043】

触媒担体膜は、第一の金属膜の自然酸化あるいは表面を化学的に酸化または水酸化することで得られる。ここで第一の金属膜の表面はすべて酸化あるいは水酸化される必要はなく、表面数原子層程度が酸化あるいは水酸化される程度でもよい。例えば、大気中にアルミニウムの表面を露出させ、非常に薄い（1から10 nm程度あるいはそれ以下の）自然酸化膜を形成することとしてもよい。

【0044】

触媒担体膜として、アルミニウム含有化合物を用いることもできる。アルミニウム表面を90℃から100℃の水中で煮沸すると水酸化酸化アルミニウム（ペーマイト）になることが知られている。また、ペーマイトを600℃程度に加熱することで γ アルミナに変化することが知られている。ちなみに γ アルミナは一般的に遷移アルミナと言われているアルミナの形態の一つであり、遷移アルミナとしては他に δ アルミナ、 θ アルミナ、 κ アルミナ、 η アルミナなどがある。これらは例えばペーマイトから出発して加熱し温度を上昇させると連続的に γ 、 δ 、 θ 、1200℃程度で最終的にはコランダム構造を持つ安定な α アルミナに変化させることができる。こうしたアルミニウム含有化合物を触媒担体膜の絶縁膜として用いれば、単層カーボンナノチューブを効率良く生成することができる。

【0045】

ここで、カーボンナノチューブの収率向上の観点からは遷移アルミナを用いることが望ましいが、 α アルミナでも収量が少ない傾向はあるが十分な触媒との相乗作用を得ることができ、単層カーボンナノチューブを製造できる。これら遷移アルミナと α アルミナの相乗効果の違いを利用して単層カーボンナノチューブの

成長を制御することが可能である。例えば、収量を抑えたい部分には α アルミナを形成し、収量を大きくしたい部分には遷移アルミナを用いることで収量を場所によって制御することができる。この場合、先にペーマイトから高温で処理することで α アルミナを形成し、その後に遷移アルミナを形成する場所にアルミニウム膜を形成した後、ペーマイト、遷移アルミナへと変換させる熱処理を施すことで、これらの選択的に異なるアルミナを同一基板上に形成できる。遷移アルミナを形成する温度は α アルミナを形成する温度よりも低いため先に形成した α アルミナは変質することがないからである。

【0046】

またアルミニウムの表面を酸中で陽極酸化させることでもアルミナを得ることができる。こうして形成された陽極酸化のアルミナは、一部は γ アルミナであると言われている。この陽極酸化アルミナには微細な多孔質である必要はなく、絶縁膜として用いられるような層状のものをを用いることができる。

【0047】

またアルミニウムの表面を酸素プラズマにさらす等、ドライプロセスにより酸化することも可能である。また大気中で走査型トンネル顕微鏡を用いて陽極酸化を施し選択的に酸化膜を形成することも可能である。

【0048】

以上、基板上にアルミニウム膜およびアルミニウム含有化合物膜を積層した構造の触媒担体膜の例について説明したが、他の金属を用いることもできる。たとえば基板上にチタン膜を形成し、その表面に薄い酸化膜を形成した構造の触媒担体膜とすることもできる。この場合、大気中の自然酸化によりチタン酸化膜を容易に形成することができる。MoやFeも同様であり、基板上にモリブデン、モリブデン酸化膜がこの順で積層した構造の触媒担体膜や、基板上に鉄、酸化鉄膜がこの順で積層した構造の触媒担体膜とすることができる。

【0049】

これらの触媒担体膜は、前段階となる金属の状態でパターンニングすることも可能である。これには通常に用いられる光露光あるいは電子線露光法によりレジストをパターンニングし、金属を成膜し不要な部分をレジストごと溶媒で取り除く

いわゆるリフトオフ法、あるいは金属を成膜後にレジストを塗布、パターンニングを施し、必要な部分を残してエッチングで除去する方法などを用いることができる。第一の金属膜を酸化あるいは水酸化する処理は、第一の金属膜を形成直後でも、第一の金属膜がパターンニングされた後でもいずれでもよい。またリフトオフ法、エッチングのいずれの場合でも、第二の金属を含む触媒膜を成膜してからこれらの手法によって触媒担体膜および触媒膜を同時パターンニングすることも可能である。これはトランジスタの製造で用いられるいわゆるセルフ・アライン方式である。この場合は触媒膜を成膜する前に第一の金属膜を酸化あるいは水酸化して触媒担体膜を形成しておく必要がある。

【0050】

(ii) ステップ103 (触媒膜の形成)

触媒膜の成膜については、通常の金属膜形成と同様の手法を用いることができる。例えば蒸着やスパッタ法などを挙げることができる。これらは均一な膜を得ることができること、およびパターンニングする際に従来の金属のパターンニング手法と同様な手順で行うことができることなど簡便なためより望ましい。また触媒膜の膜厚については触媒担体膜を完全に覆いつくさない程度にすることが好ましい。なぜなら、担体を完全に覆いつくしてしまうと担体と触媒との組み合わせによる相乗作用が著しく減少するからである。つまり上記で準備した担体が無い状況に似た状況になってしまうためである。したがって、触媒膜の膜厚は触媒担体膜の構造の特徴的な大きさによって調整することが望ましい。例えば、後述の0.1ミクロンの厚さのアルミニウムからペーマイトを生成した場合、数百nmから数ミクロン程度の花びら状の構造が生じる。これはアルミニウム原子の他に酸素原子あるいは水酸基などが新たに加わるためにペーマイト化する際に体積が増加することが関係している。このため触媒膜の厚さは、これらペーマイトをすべて埋めつくさないように数ミクロン程度から10ミクロン程度までに抑える必要がある。

【0051】

また触媒金属に関しては、例えば硝酸鉄・9水和物等の溶液を用いたウェットプロセスで触媒金属膜を形成することもできる。このような成膜方法を採用した

場合、触媒担体膜表面に効率よく触媒を形成することができ、カーボンナノチューブの収率を向上させることが可能となる。

【0052】

(iii)ステップ104 (基板表面還元処理)

上述の工程を経た基板の表面に還元性ガスを接触させる。還元性ガスとしては、 H_2 や N_2 等があげられる。これにより、カーボンナノチューブの収率、品質を向上させることができる。この処理は、適宜省略してもよい。

【0053】

(iv)ステップ105 (カーボンナノチューブの成長)

触媒担体膜および触媒膜を形成した基板を成膜装置に配置した後、成長雰囲気を昇温する。昇温はたとえば不活性雰囲気化で行う。炭素材料としては成長時の温度で気体である各種の炭素含有物質を用いることができる。具体的にはメタン(CH_4)、エチレン(C_2H_4)、一酸化炭素(CO)などの常温で気体のものやフェナントレン、ベンゼン、エタノール、メタノールといった常温で固体あるいは液体であって加熱によって成長温度の下で気体であるもの等を例示することができる。これによって上記触媒担体膜および触媒膜からなる触媒含有膜の表面に単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長することができる。この際に触媒金属の還元を促進するために、炭素材料と同時に水素を供給することで触媒作用を増進し単層カーボンナノチューブの収量を増加することができる。

【0054】

触媒および触媒担体への炭素の供給は、上記のように温度を高温にした状況下での炭素材料の熱分解の他に、アルゴン、水素などのプラズマを用いて炭素材料を分解させることや、またレーザーアブレーションなどによって炭素棒などの炭素を含む固体から蒸発させることでも可能である。

【0055】

上記のパターニングされた触媒および触媒担体を用いることで、単層カーボンナノチューブの選択的な成長が可能となるが、その際に製造される単層カーボンナノチューブの方向性はランダムである。単層カーボンナノチューブに電界、磁界などの外場を印加すると方向が揃うことが知られている。上記のパターニング

された触媒および触媒担体においても、炭素原料を供給する際に電界、磁界あるいは基板を回転させる際の遠心力などの外場を印加することで方向を揃えることが可能である。

【0056】

[第二の実施の形態]

以下、本発明に係るトランジスタの好ましい実施の形態について図面を参照して説明する。

【0057】

図9は、本発明に係るトランジスタの構造の一例を示す図である。図9(a)は、トランジスタの断面図、図9(b)はトランジスタの上面図を示す。本実施形態のトランジスタは、シリコン基板101上にシリコン酸化膜102が設けられ、その上に素子部分が形成された構造を有している。素子部分は、絶縁膜119およびゲート金属膜120から成るゲート部と、その両脇に形成されたソース電極130およびドレイン電極131と、これらを接続するカーボンナノチューブ105とにより形成されている。カーボンナノチューブ105は、触媒担体膜104上に設けられた触媒膜150から基板水平方向に成長したものである。このトランジスタではカーボンナノチューブ105が、チャネル領域としての役割を果たす。すなわち、絶縁膜119およびゲート金属膜120から成るゲート電極に電圧が印加されることにより、カーボンナノチューブ105の導電性が変化し、これにより、ソース電極130およびドレイン電極131間に流れる電流が変化する。

【0058】

図10は、本発明に係るトランジスタの他の例を示す図である。本実施形態のトランジスタは、図9に示したトランジスタと概略同様の構造を有しているが、絶縁膜119およびゲート金属膜120がソース電極130およびドレイン電極131に跨るように形成されている点が異なる。

【0059】

図11は、本発明に係るトランジスタの他の例を示す図である。このトランジスタはいわゆるバックゲートタイプのトランジスタであり、図9および図10の

トランジスタと異なり、ゲート電極100がシリコン基板101の裏面に形成されている。本実施形態のトランジスタは、ゲート電極がカーボンナノチューブ105から離れた位置に形成されるため、カーボンナノチューブ105の導電性の制御性がやや低下する場合があるが、反面、ゲート電極の形成が容易になるという利点を得られる。

【0060】

本発明において、ソース電極およびドレイン電極は、様々な配置とすることができる。図12は、ソース・ドレイン電極の配置の一例を示す図である。ドレイン電極131は、ソース電極130から離間してソース電極130の周囲の一部を囲むように形成されている。ソース電極130およびドレイン電極131の間の領域には、ゲート金属膜120が形成されている。カーボンナノチューブ105は、ソース電極130およびドレイン電極131を跨るように形成されている。このカーボンナノチューブ105は、触媒担体膜104を起点として基板水平方向に気相成長したものである。ソース・ドレイン電極をこのような配置とすることにより、両電極間のカーボンナノチューブカーボンナノチューブ105による接続がより確実に行われる。すなわち、触媒担体膜104を起点としてカーボンナノチューブ105を気相成長させた場合、成長の方向は基板面内であらゆる方向をとり得る。図12の配置をとった場合、カーボンナノチューブ105の成長方向が様々な方向にふれた場合にもソース電極130およびドレイン電極131間を確実にカーボンナノチューブ105により接続することができる。

【0061】

図13は、ソース・ドレイン電極の別の配置を示す図である。この配置では、ソース電極130の周辺にソース電極130と離間してソース電極130の外周を覆うようにドレイン電極131が形成されている。ソース電極130とドレイン電極131との間にはゲート金属膜120が形成されている。カーボンナノチューブ105はソース電極130およびドレイン電極131の両方に接続するように形成されている。このカーボンナノチューブ105は触媒担体膜104を起点として基板面内水平方向に成長したものである。この配置をとった場合、カーボンナノチューブ105が如何なる方向に成長した場合にもソース電極130と

ドレイン電極 131 の電氣的接続を実現することができる。ここで、ソース電極 130 とドレイン電極 131 との間の距離を、カーボンナノチューブ 105 の成長条件を考慮して適宜設定することにより、よりいっそうカーボンナノチューブ 105 による電氣的接続を確実なものとするすることができる。

以上示したトランジスタにおいて、ソース電極 130 およびドレイン電極 131 は、金、白金、チタン等の単層膜またはこれらの積層膜とすることができる。ゲート金属膜 120 としては、アルミニウム、金、チタンまたはタングステン等の金属の一種以上を用いることができる。

【0062】

次に、図 9 に示したトランジスタを製造する方法の一例について図 17～図 19 を参照して説明する。

【0063】

まず、図 17 (a) のようにシリコン基板 101 上にシリコン酸化膜 102 および触媒担体材料 103 を形成する。触媒担体材料 103 は、TiN、アルミニウム、酸化アルミニウムがこの順で積層した構造を有する。TiN は、シリコン酸化膜 102 と、その上のアルミニウムとの間の密着性を向上させる密着膜として用いている。

【0064】

続いて、触媒担体材料 103 上にマスクを形成した後、ドライエッチングにより触媒担体材料 103 をパターンニングし触媒担体膜 104 を形成する。この触媒担体膜 104 の上に蒸着法により Fe を含有する触媒膜 150 を形成する。触媒膜 150 の膜厚は 2～5 nm 程度である。このような膜厚とすることにより、触媒担体膜 104 の表面の一部に触媒膜 150 が点在する形態とすることができ、触媒担体膜 104 および触媒膜 150 の両方が露出した構造とすることができる。なお、ここでは触媒膜 150 の材料として Fe を用いたが、これ以外のものを用いることもできる。

【0065】

続いて、基板を CVD 成膜室に設置し、メタンやアセチレンなどの原料ガスを供給することにより、触媒膜 150 からカーボンナノチューブ 105 を気相成長

させる。カーボンナノチューブ105は、基板面内水平方向に伸張する(図17(c))。単層構造のカーボンナノチューブを基板面内水平方向に伸張させるためには、触媒膜およびその担体の材料、成長温度を適切に選択することが重要である。

【0066】

続いて、カーボンナノチューブ105の上にレジスト106を形成する(図17(d))。

【0067】

次に、図18(a)に示すように、開口部を設けたマスク108を介してレジスト106を露光し、現像液に溶解する可溶化領域110を形成する。続いてレジスト106表面をモノクロロベンゼン等の所定の溶液で処理することにより、現像液に溶解しにくいレジスト変質層112を形成する(図18(b))。その後、現像液に浸漬することによって露光部分を溶解させる(図18(c))。このとき、レジスト106の開口部は図18(c)に示すように、逆テーパー形状となる。

【0068】

このレジストマスクを用いて基板全面に電極膜116を蒸着させる(図18(d))。

その後、レジスト106を溶解する溶剤によりレジスト106および電極膜116を除去する(リフトオフ法)。レジストを除去した状態を図19(a)に示す。上記工程では、図18(c)のようにレジスト106の開口部が逆テーパー形状となっているため、リフトオフを容易に行うことができる。

【0069】

続いて、電極膜116間に開口部を有するレジスト118を形成し(図19(b))、これをマスクとして絶縁膜119およびゲート金属膜120をこの順で成膜する(図19(c))。その後、レジスト118を溶解する溶剤を用いて、レジストマスクの剥離処理を行い、レジスト118およびその上に形成された不要な絶縁膜119およびゲート金属膜120を除去する。

【0070】

以上の工程により、図19(d)に示す構造のトランジスタが得られる。このトランジスタでは、電極膜116のいずれか一方をソース電極、他方をドレイン電極として駆動する。本実施形態では、カーボンナノチューブ105を触媒膜150から水平方向に成長させることによって電極膜116間を接続しているため、溶媒に分散したカーボンナノチューブを電極間に配置する方式に比べ、両電極間をより高い確度で接続することができる。また、カーボンナノチューブ105と電極膜116との接触抵抗を比較的低減することができる。

【0071】

以上、本発明の実施の形態について説明したが、デバイスを構成する各部材やプロセスを構成する各工程を適宜変更し得ることはいうまでもない。たとえば図18では逆テーパー形状のレジスト開口部を設けているが、このようなプロセスを採用しなくてもよく、また、図19(b)に示す工程でこのような逆テーパー形状のレジスト開口部を設けてもよい。

また、上記実施形態は図9、図19(d)に示す構造のトランジスタを製造するプロセスとして説明したが、この方法を応用して図10や図11の構造のトランジスタを製造することもできる。

【0072】

【実施例】

【実施例1】

本実施例では、触媒担体膜材料をペーマイト、触媒膜材料を鉄とし、基板上に単層カーボンナノチューブを成長させた例を示す。まずシリコン基板上にアルミニウムを20nm蒸着した。その後、これを100℃に沸騰した水の中で30分ほど加熱するとアルミニウムが水酸化酸化アルミニウム（別名ペーマイト）に変化させた。さらにそれを600℃で大気中にて1時間加熱してγアルミナに変換し、これを触媒担体膜として用いた。その後、γアルミナの上に鉄を2nm蒸着して触媒とした。

【0073】

約2インチ径の電気炉にこの試料を導入し、アルゴン雰囲気中で800℃まで昇温した。800℃に到達した段階で、雰囲気ガスをアルゴンからメタン（99

、999%)に切り替え、5分間保った。その後、再度アルゴンガスに切り替え、室温になるまで温度を下げた。こうして生成された堆積物を走査電子顕微鏡で観察したのが図1に示した写真である。

【0074】

図3は図1に示した堆積物の透過電子顕微鏡写真である。図3の観察結果から、この堆積物は単層カーボンナノチューブであることが確認された。

【0075】

一方、図2は図1の堆積物のラマンスペクトルである。励起光はArレーザーの波長488nmの光であり、レーザーのスポットサイズは約1ミクロンである。このラマンスペクトルでは、 1590 cm^{-1} 付近に大きなピーク（いわゆるタンジェンシャル・モード）と $100\sim300\text{ cm}^{-1}$ の範囲にピーク（いわゆるブリージング・モード）が観察できた。タンジェンシャル・モードおよびブリージング・モードは単層カーボンナノチューブに特徴的なスペクトルであり、これらからも単層カーボンナノチューブが生成されていることが確認できた。

【0076】

ブリージング・モードのピークの位置と単層カーボンナノチューブの直径とは一意の関係があることが知られている。本実施例の場合、ピークが 100 cm^{-1} から 250 cm^{-1} 位の範囲に分布していることから、単層カーボンナノチューブの直径は約0.9nmから約2nm前後のものが存在していることが分かった。

【0077】

また700℃でも同様な堆積物を確認できたが、収量が800℃のそれと比較して減少した。メタンを流す前に水素雰囲気中で5分ほど還元することで収量を増加させることが可能であった。還元処理を施すことで600℃から900℃の範囲で同様な堆積物が確認できた。

【0078】

[実施例2]

実施例1ではペーマイトからなる触媒担体の上に触媒を形成したが、本実施例ではシリコン酸化膜上に鉄を成膜し、その後、カーボンナノチューブを成長させ

た。本実施例でも単層カーボンナノチューブが得られたが、収率は実施例 1 に比べ非常に低かった。

【0079】

[実施例 3]

実施例 1 において鉄（触媒）の金属膜厚を 1 nm から 5 nm まで変化させたところ、いずれの膜厚についても、実施例 1 と同様、単層カーボンナノチューブが得られることが走査型電子顕微鏡観察およびラマン・スペクトルにより確認された。ペーマイトおよび遷移アルミナの表面が数百 nm から数ミクロン程度の大きさの花びら状の構造を持っていることから、数ミクロン程度の鉄の金属膜厚でも単層カーボンナノチューブの成長が可能であると考えられる。

図 15 および図 16 は、実施例 1 と同様にして形成したペーマイトを走査型電子顕微鏡により外観観察した結果を示す図である。

このペーマイトは、上記したように花びら状の構造を有していることが確認された。

【0080】

[実施例 4]

本実施例では、シリコン基板上にアルミニウムを蒸着後、1 日から 2 日程度大気中に放置したものを触媒の担体として用いた。この触媒担体（アルミニウム自然酸化膜）の上に触媒として鉄を 2 nm 蒸着し、その後、実施例 1 と同様に 800℃の雰囲気下でメタンガスを流し単層カーボンナノチューブを生成した。図 4 は、得られたカーボンナノチューブを走査電子顕微鏡で観察したものである。図 1 のものと比較して濃淡があるが、これは堆積物の量に場所によってばらつきがあるためである。

【0081】

図 5 は、図 4 に示したカーボンナノチューブのラマンスペクトルである。単層カーボンナノチューブに特徴的なタンジェンシャル・モードとブリージング・モードが観察された。

【0082】

[実施例 5]

本実施例は、触媒担体膜をパターンニングした例である。まず、シリコン酸化膜をシリコン基板上に約15nm熱酸化で形成した。次に厚さ約1.8ミクロンの光露光用のレジストにパターンニングを施し、その上にアルミニウムを20nm蒸着し、これを100℃の水で30分煮てアルミニウムをベーマイト化した。その上に触媒となる鉄を2nm蒸着した後、アセトン中でレジスト上のベーマイトおよび鉄をリフトオフして除去した。こうしてパターンニングされたベーマイト／鉄から成る担体／触媒構造を形成した。

【0083】

その後、実施例1と同様に800℃の雰囲気下でメタンガスを流し単層カーボンナノチューブを生成した。図6は、得られたカーボンナノチューブを走査電子顕微鏡で観察したものである。図6から分かるように中央部には触媒および担体が存在せず、この部分から成長している堆積物は確認されなかった。一方、その両側の触媒および担体の設けられた領域には、多くの堆積物が確認された。

【0084】

図7は、図6に示したカーボンナノチューブのラマンスペクトルである。単層カーボンナノチューブに特徴的なタンジェンシャル・モードとブリージング・モードが観察された。

【0085】

本実施例において、0.5MV/m程度以上の直流電界あるいは0.1MV/m以上の交流電界を印加することで方向を電界方向に揃えることができる。図8は、そうしたことを実現する装置構成の一例である。この装置は、反応管2内に電極3、対向電極4およびこれらの間に配置された基板支持体8を備えている。電極3、対向電極4には、それぞれ給電線6、7を介して電力が供給される。反応管2の周囲には加熱用ヒーター1が設けられ、反応管2の雰囲気温度を調整できるようになっている。電極3、対向電極4および基板支持体8は成長時の温度に耐え得る材質でできていることが望ましい。基板支持体8は石英等により作製することが好ましく、電極3、対向電極4は、石英のメッシュ構造の上に、白金等、成長時の温度に耐え得る金属を成膜したものが用いられる。

【0086】

この装置を用いてカーボンナノチューブの成長を行うときは、電極 3 および対向電極 4 間に、触媒担体膜および触媒膜を設けた基板 5 を配置した状態で両電極間に電界を発生させる。電極 3 および対向電極 4 にはメッシュ状の穴が設けられているため、その穴を通じて炭素材料が効率よく基板状の触媒に供給されるようになっている。

【0087】

〔実施例 6〕

本実施例では単層カーボンナノチューブを用いてトランジスタを作製し、評価を行った。実施例 4 と同様に、アルミニウムを 20 nm 蒸着した後大気中で 2 日間放置した後に触媒として鉄を 2 nm 蒸着し、単層カーボンナノチューブを成長させた。成長温度は 800℃とした。その後、第二の実施の形態において図 17 (d) から図 18、図 19 に示したプロセスを実施し、トランジスタを作製した。図 17～図 19 において、絶縁膜 119 は、チタン膜を自然酸化して形成したチタン酸化膜（膜厚 2 nm）とし、ゲート金属膜 120 は白金膜（膜厚 10 nm）とし、ソース電極 130 およびドレイン電極 131 は金膜（膜厚 10 nm）とした。このトランジスタは概略図 9 に示す構造を有しているが、ソース電極 130 およびドレイン電極 131 を、図 9 (b) の配置ではなく図 12 の配置としている。

【0088】

得られたトランジスタの評価結果を図 20 に示す。図 20 は、横軸をソース・ドレイン間電圧とし縦軸をドレイン電流値としている。基板を接地し、ゲート電圧に印加する電圧を -1 V から 1 V まで 0.1 V 刻みで変化させ、I-V 特性を評価した。本実施例で得られたトランジスタは良好な特性を示すことが確認された。

【0089】

【発明の効果】

以上説明したように本発明に係る触媒担持基板は、カーボンナノチューブ気相成長触媒を含む第一の領域と、特定の元素を含有する材料を含む第二の領域と、が表出する主面を有しているため、これらの領域の相乗作用により、基板との密

着性、パターンニング特性に優れたカーボンナノチューブを高い収率で得ることができる。また、電気特性に優れる単層カーボンナノチューブを安定的に得ることができる。

【0090】

また、本発明に係るカーボンナノチューブの成長方法によれば、高品質のカーボンナノチューブ、特に単層カーボンナノチューブを高い収率で安定的に得ることができる。得られたカーボンナノチューブは、基板との密着性に優れており、高速動作性・高集積性に優れるトランジスタ等の電子素子に好適に応用することができる。

【0091】

また本発明に係るトランジスタは、触媒含有膜から基板水平方向に伸長したカーボンナノチューブが電極と接続する構造を有しているため、カーボンナノチューブと電極との間の密着性に優れる。また、カーボンナノチューブを単層カーボンナノチューブとした場合、高速動作性に優れる素子特性を安定的に得ることができる上、電圧印可によりカーボンナノチューブ中に流れるチャネル電流が大きく変動することから、理想的なトランジスタを得ることができる。

【0092】

さらに本発明に係るトランジスタの製造方法は、上述のカーボンナノチューブの成長方法を利用してカーボンナノチューブ部分を形成するため、高速動作性、信頼性に優れたトランジスタを良好な製造安定性で得ることができる。

【0093】

本発明において、触媒担体膜上に触媒担体膜の一部を覆う触媒膜が形成された構成を採用した場合、基板に対する密着性が良好となる上、触媒担体の膜質が良好となる。この結果、基板に対する密着性に優れ、電気特性の良好なカーボンナノチューブを基板上に高い収率で形成することが可能となる。くわえて、触媒担体膜のパターンニング特性、膜厚制御性、製造安定性を良好にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例で得られた単層カーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡観察像を示す

図である。

【図 2】

図 1 に示した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す図である。

【図 3】

図 1 に示した単層カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図 4】

実施例で得られた単層カーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図 5】

図 4 に示した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す図である。

【図 6】

実施例で得られた単層カーボンナノチューブの走査型電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図 7】

図 6 に示した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルを示す図である。

【図 8】

カーボンナノチューブ成長装置の一例を示す図である。

【図 9】

本発明に係るトランジスタの構成の一例を示す図である。

【図 10】

本発明に係るトランジスタの構成の一例を示す図である。

【図 11】

本発明に係るトランジスタの構成の一例を示す図である。

【図 12】

本発明に係るトランジスタの構成の一例を示す図である。

【図 13】

本発明に係るトランジスタの構成の一例を示す図である。

【図 14】

本発明に係るカーボンナノチューブの成長方法の流れを示す図である。

【図 15】

実施例で作製した触媒担体膜の走査型電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図 16】

実施例で作製した触媒担体膜の走査型電子顕微鏡観察像を示す図である。

【図 17】

本発明に係るトランジスタの製造方法を説明するための図である。

【図 18】

本発明に係るトランジスタの製造方法を説明するための図である。

【図 19】

本発明に係るトランジスタの製造方法を説明するための図である。

【図 20】

実施例で得られたトランジスタの特性を示す図である。

【符号の説明】

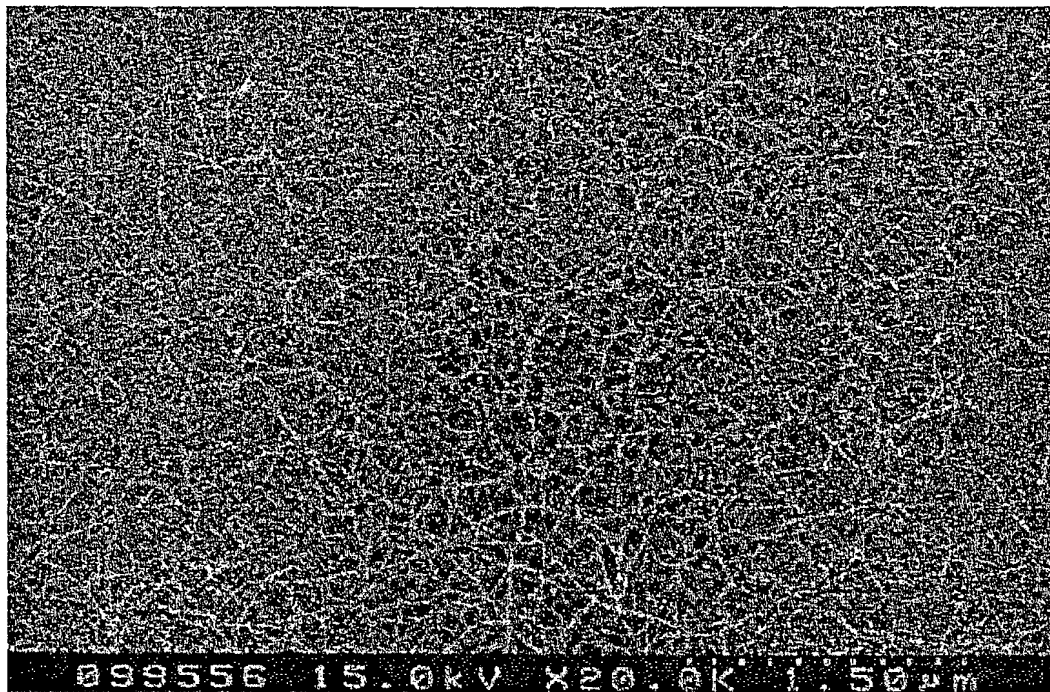
- 1 加熱用ヒーター
- 2 反応管
- 3 電極
- 4 対向電極
- 5 基板
- 6 給電線
- 7 給電線
- 8 基板支持体
- 100 ゲート電極
- 101 シリコン基板
- 102 シリコン酸化膜
- 103 触媒担体材料
- 104 触媒担体膜
- 105 カーボンナノチューブ
- 106 レジスト

- 1 0 8 マスク
- 1 1 0 可溶化領域
- 1 1 2 レジスト変質層
- 1 1 6 電極膜
- 1 1 8 レジスト
- 1 1 9 絶縁膜
- 1 2 0 ゲート金属膜
- 1 3 0 ソース電極
- 1 3 1 ドレイン電極
- 1 5 0 触媒膜

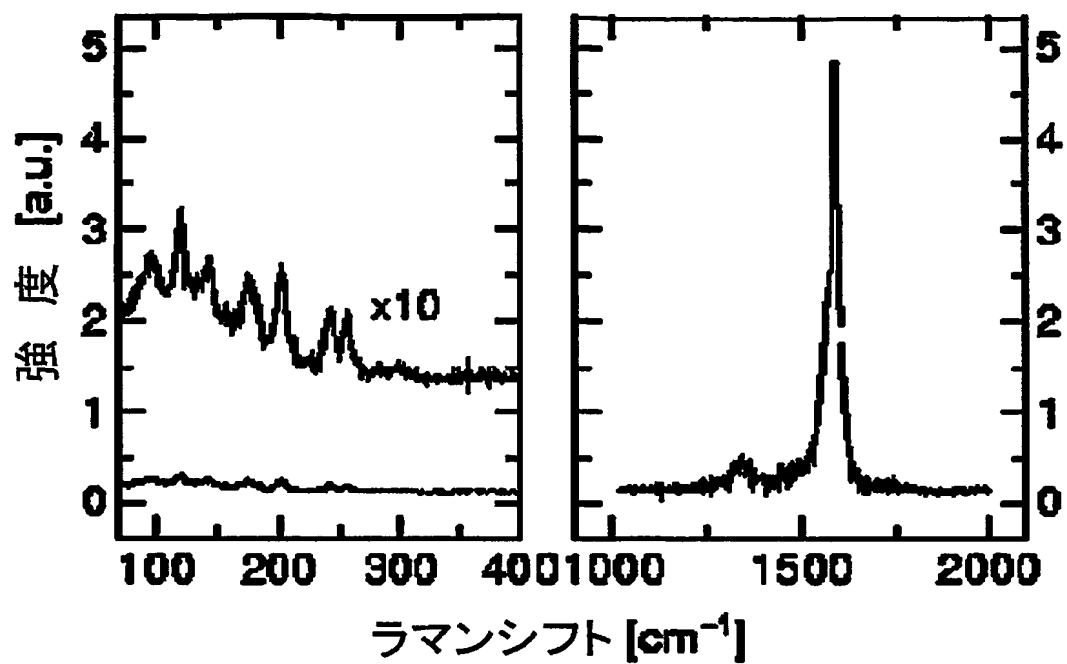
【書類名】

図面

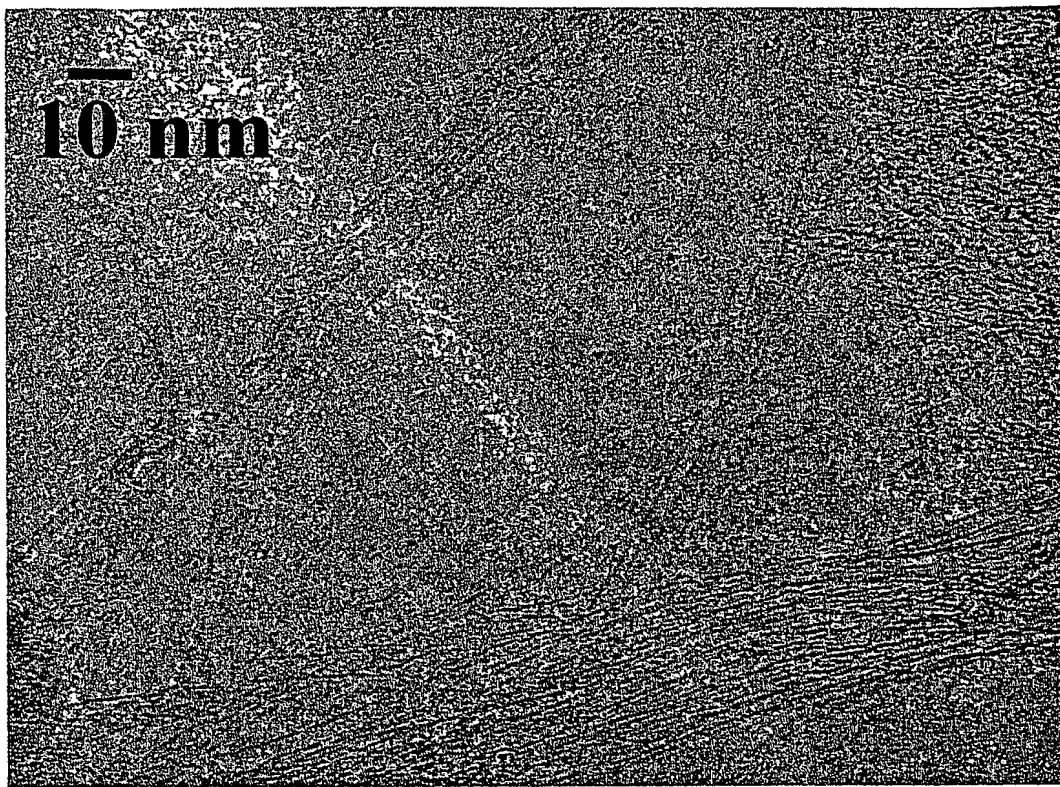
【図 1】



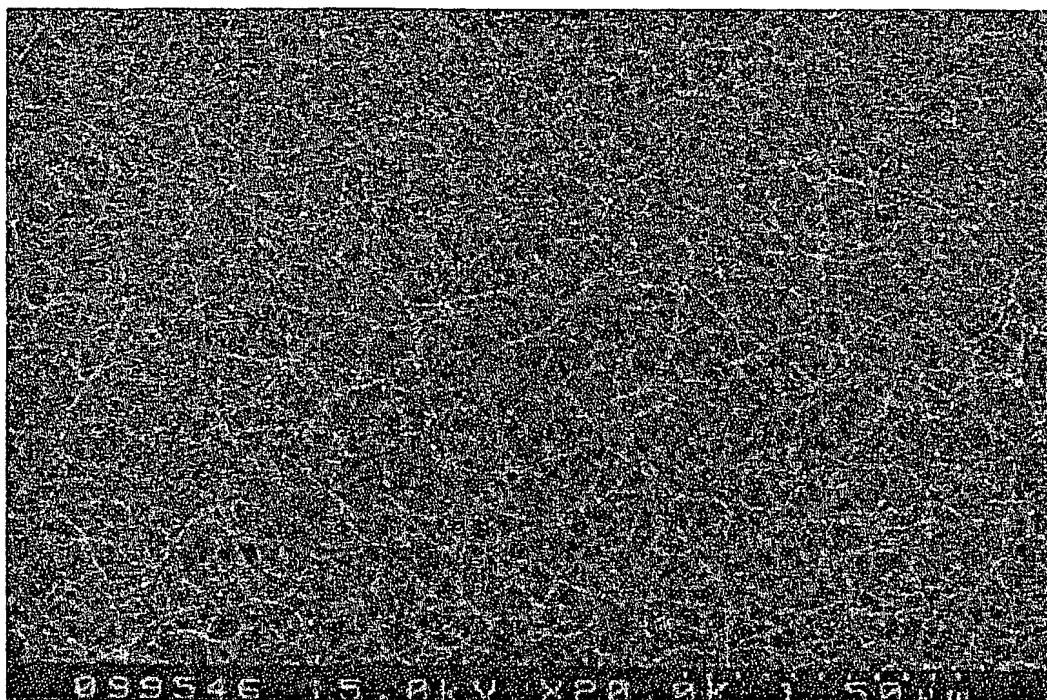
【図2】



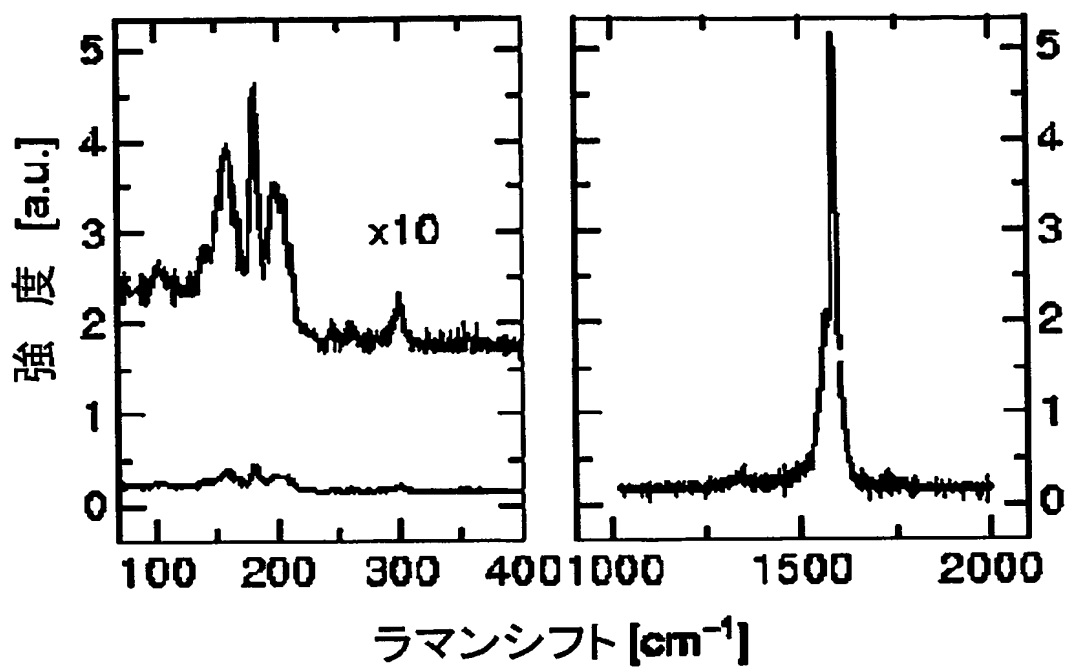
【図 3】



【図 4】



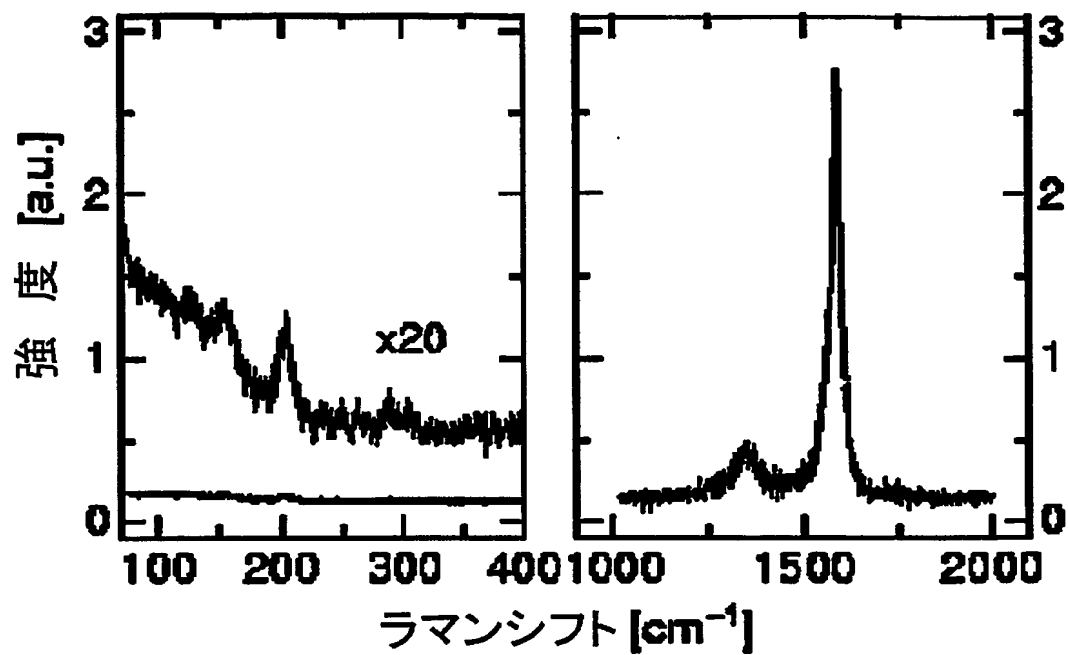
【図 5】



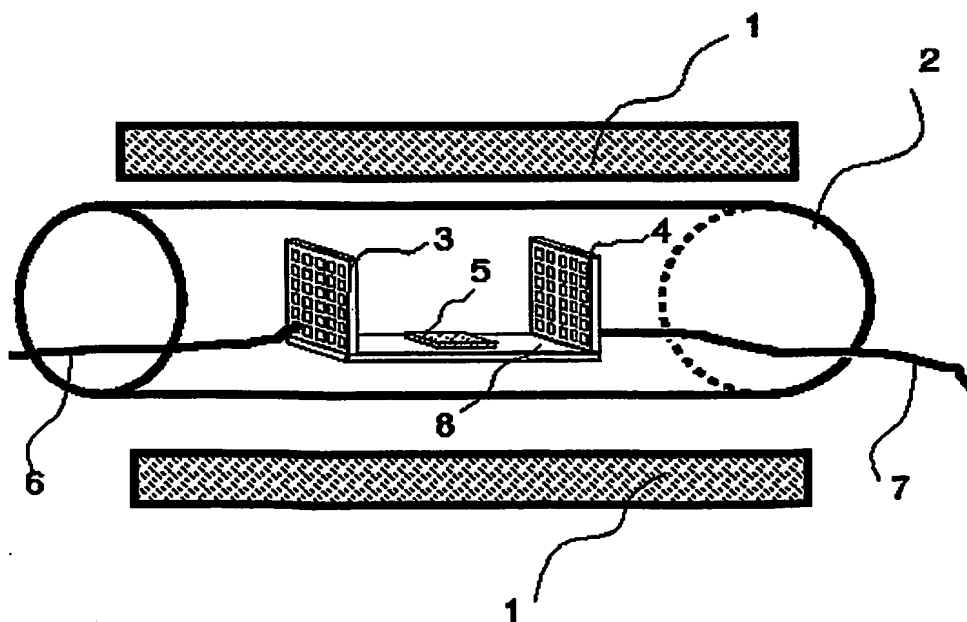
【図 6】



【図 7】

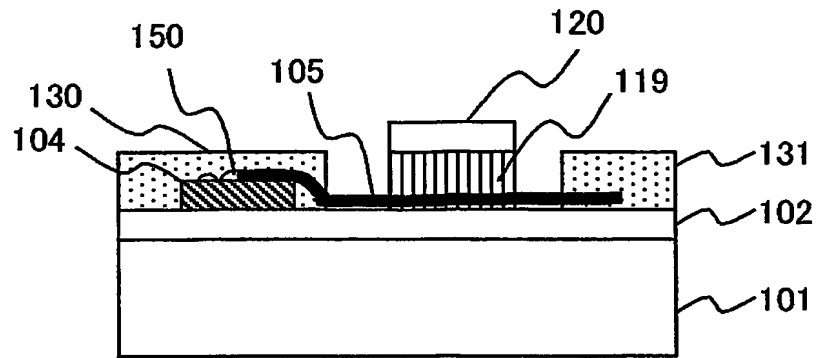


【図 8】

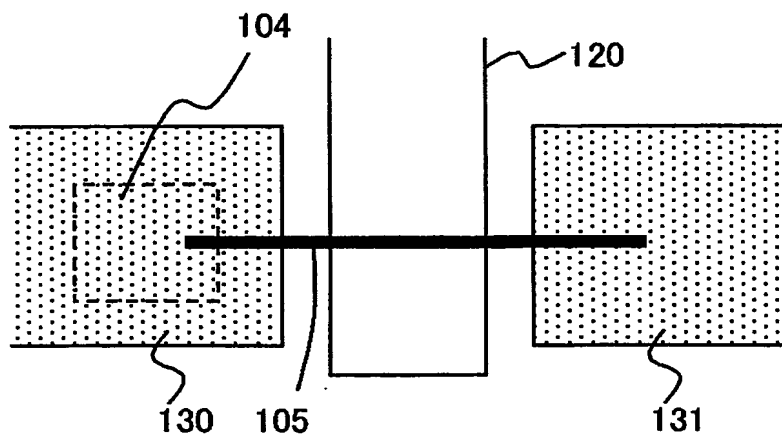


【図 9】

(a)

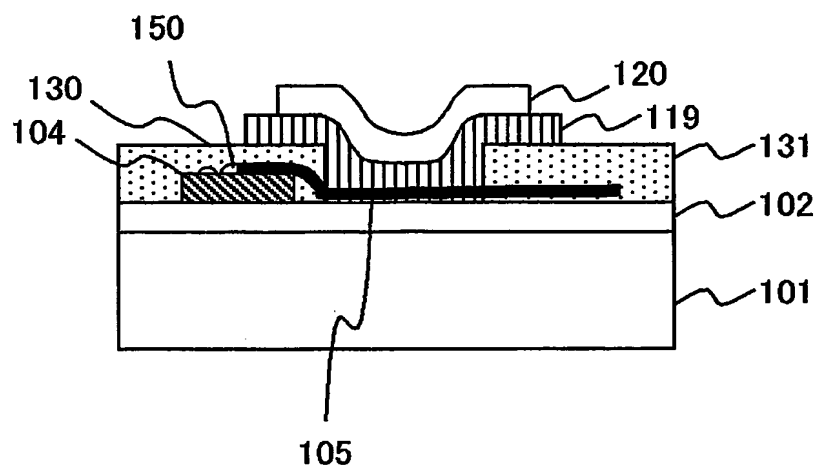


(b)

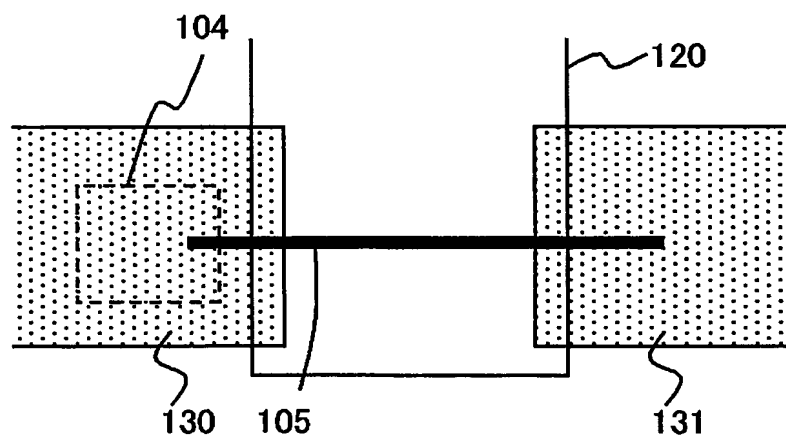


【図 10】

(a)

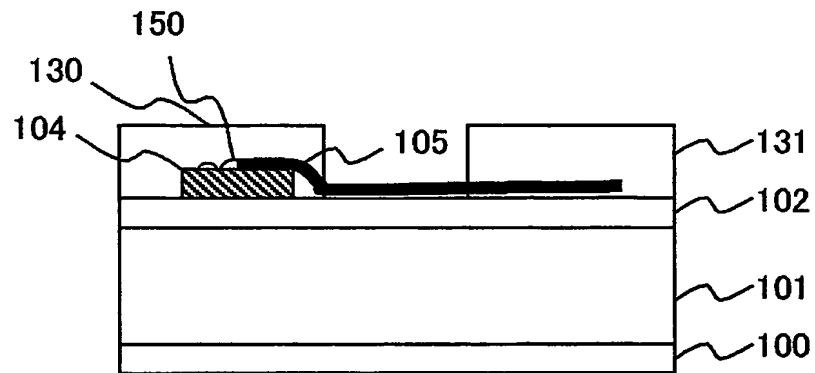


(b)

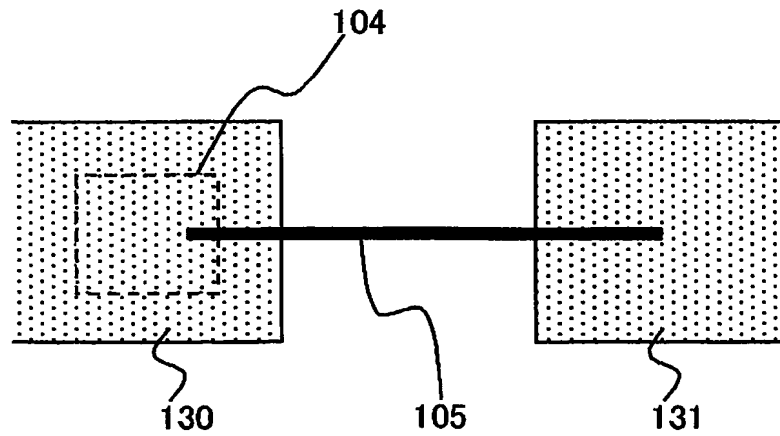


【図 11】

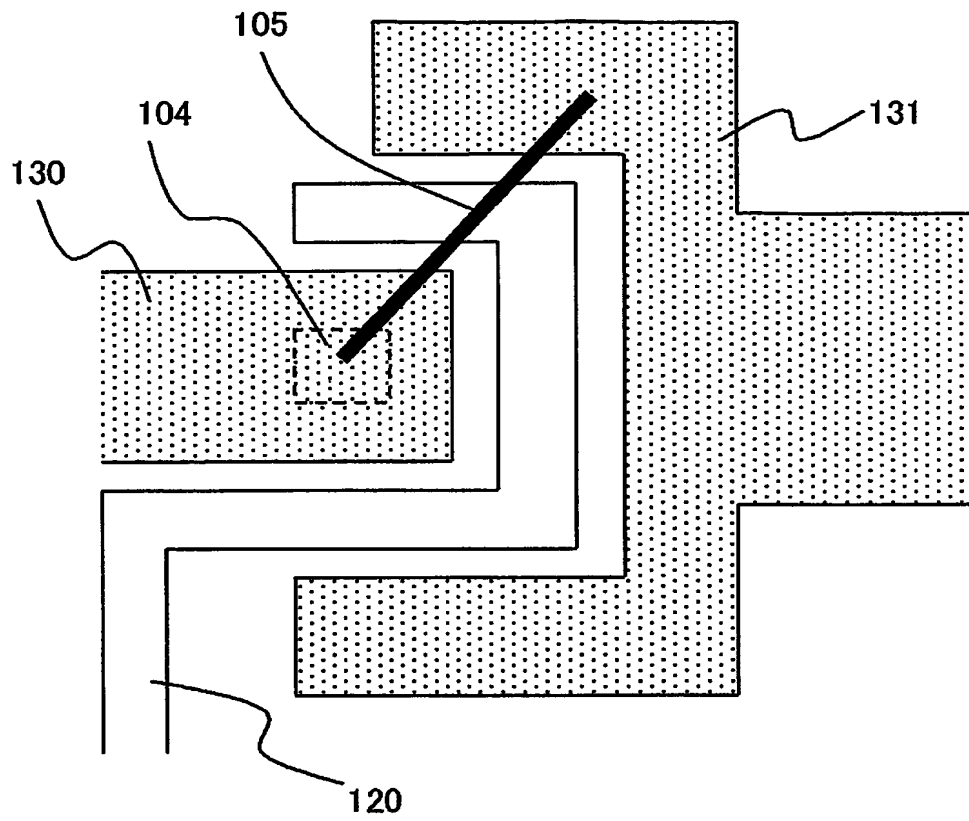
(a)



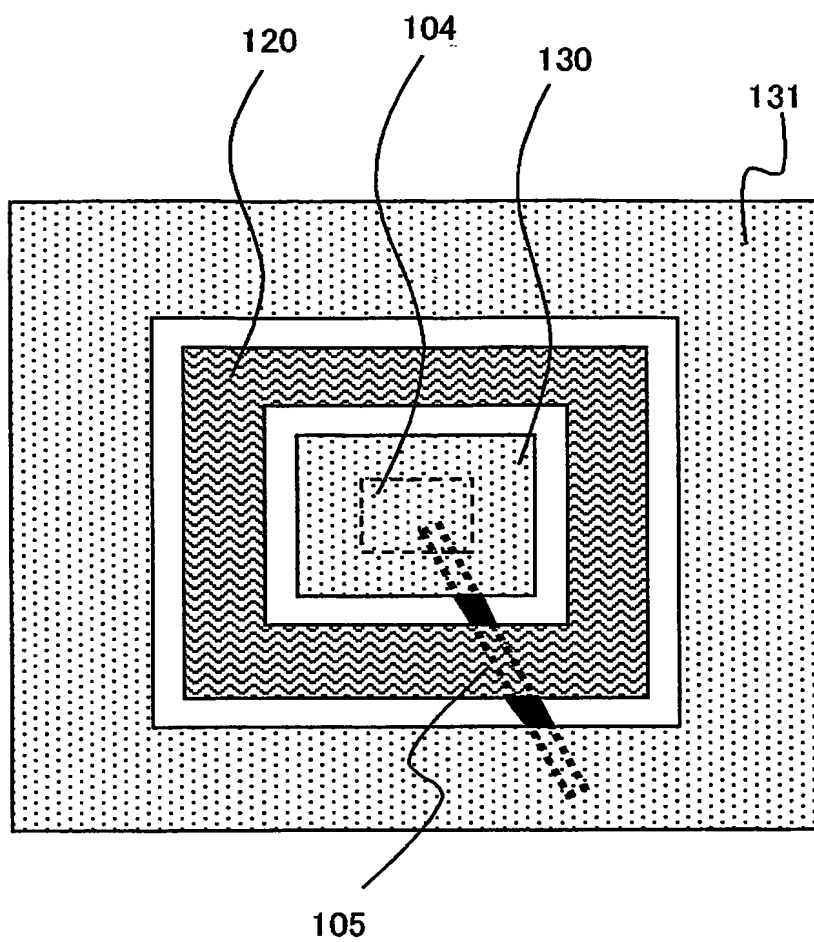
(b)



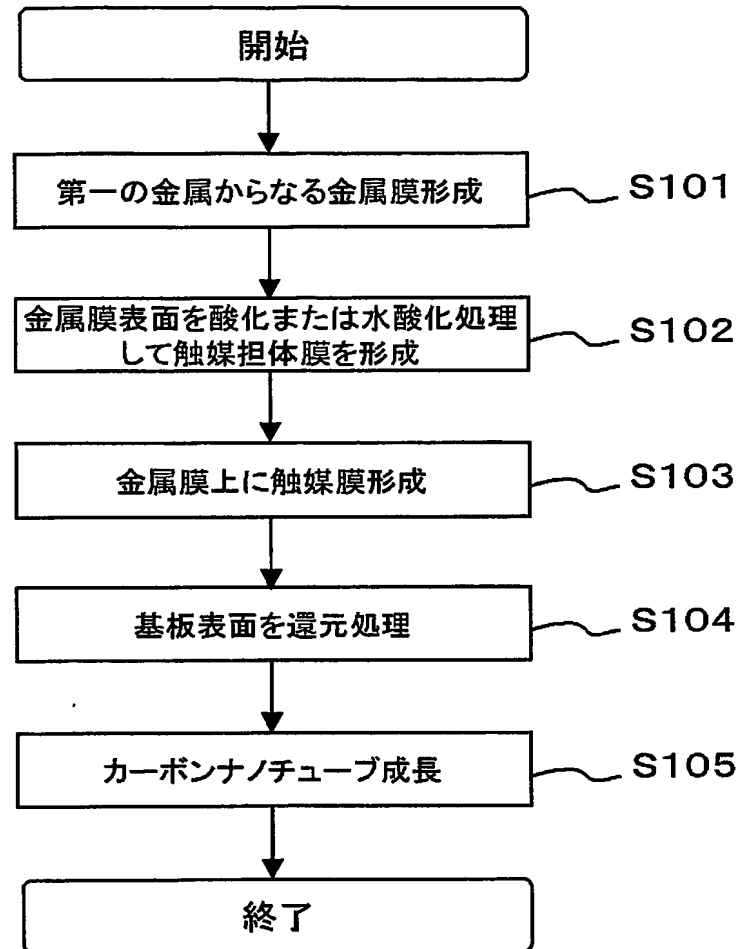
【図 12】



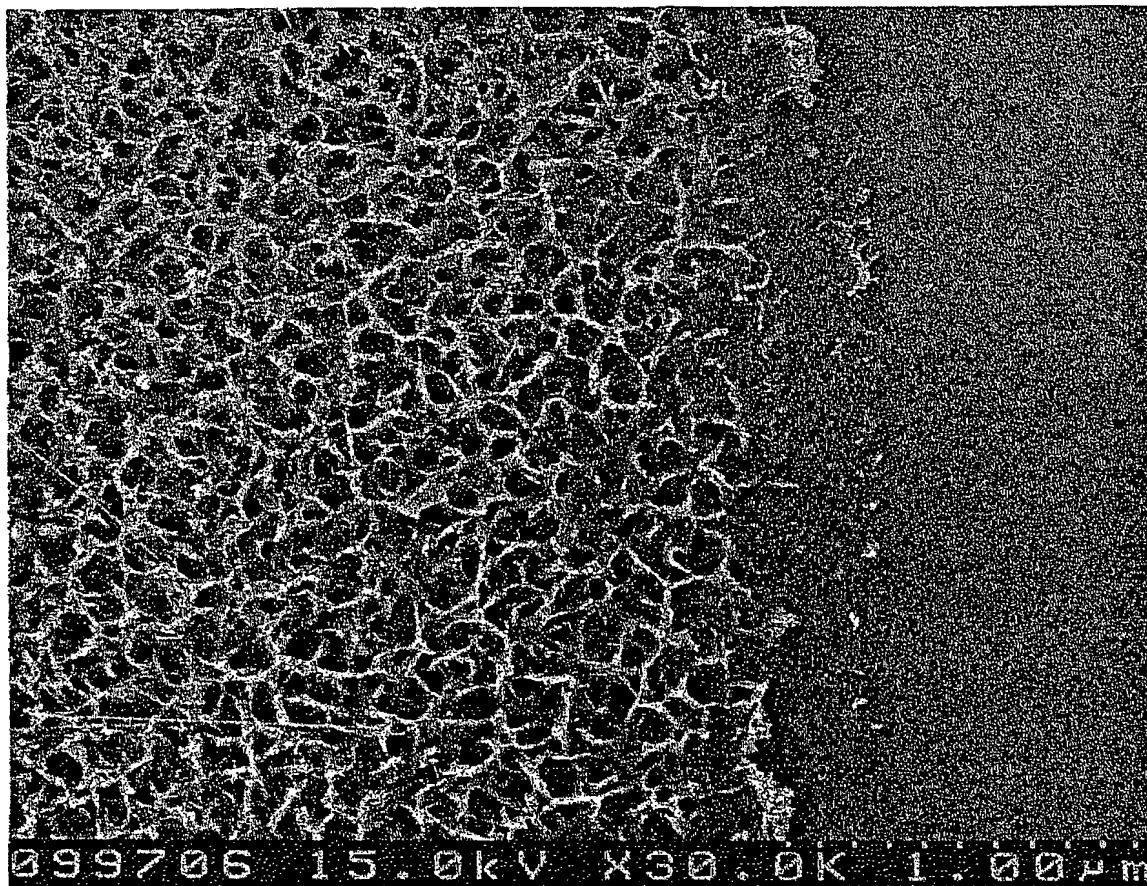
【図 13】



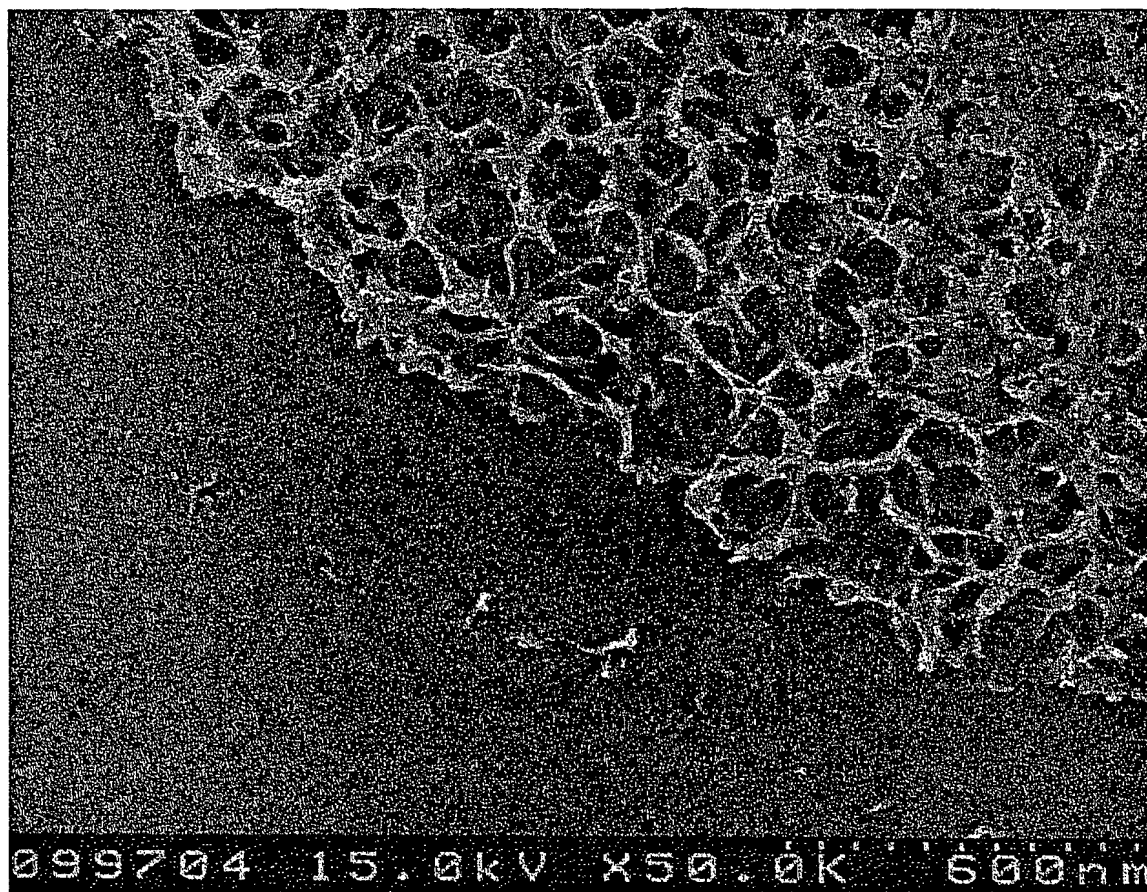
【図 14】



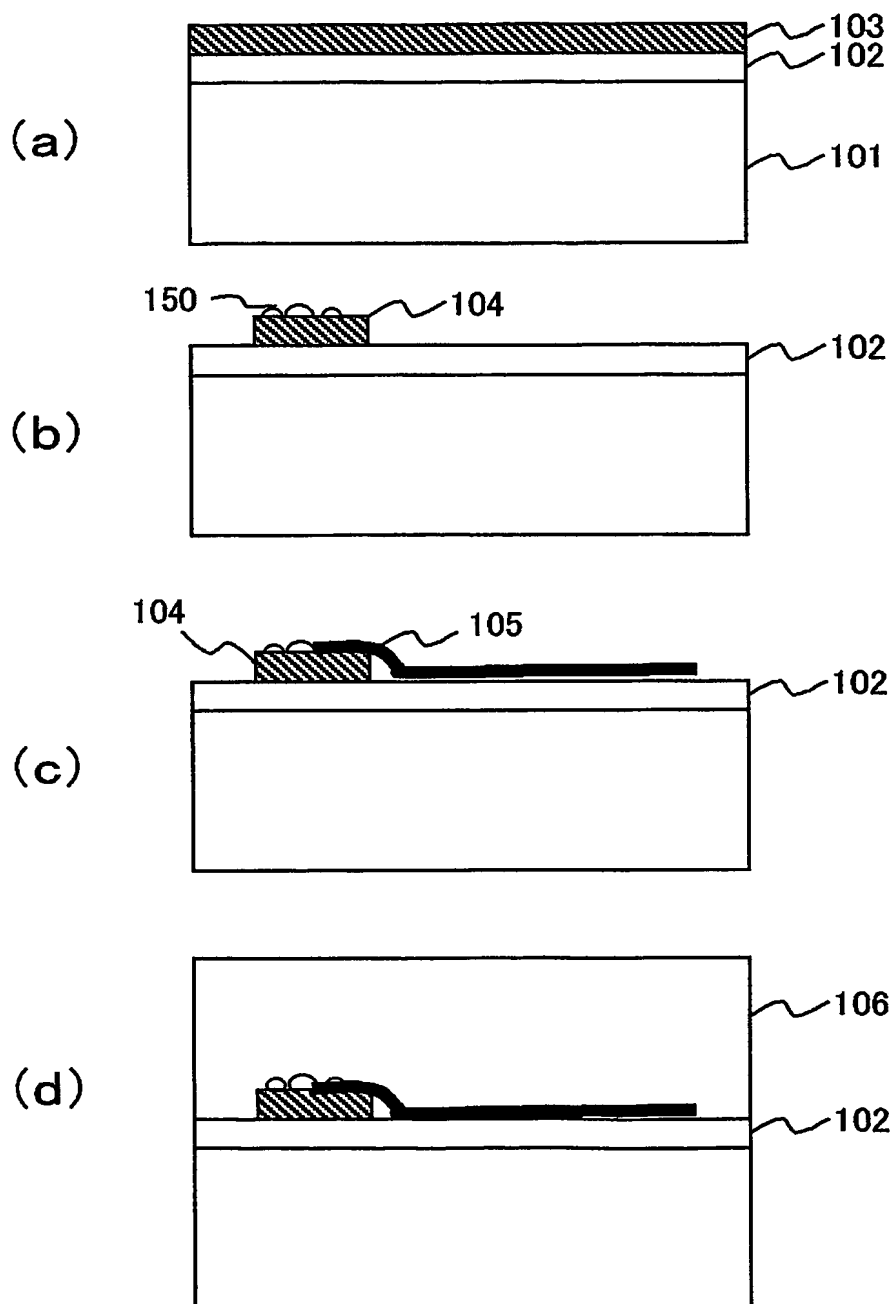
【図 15】



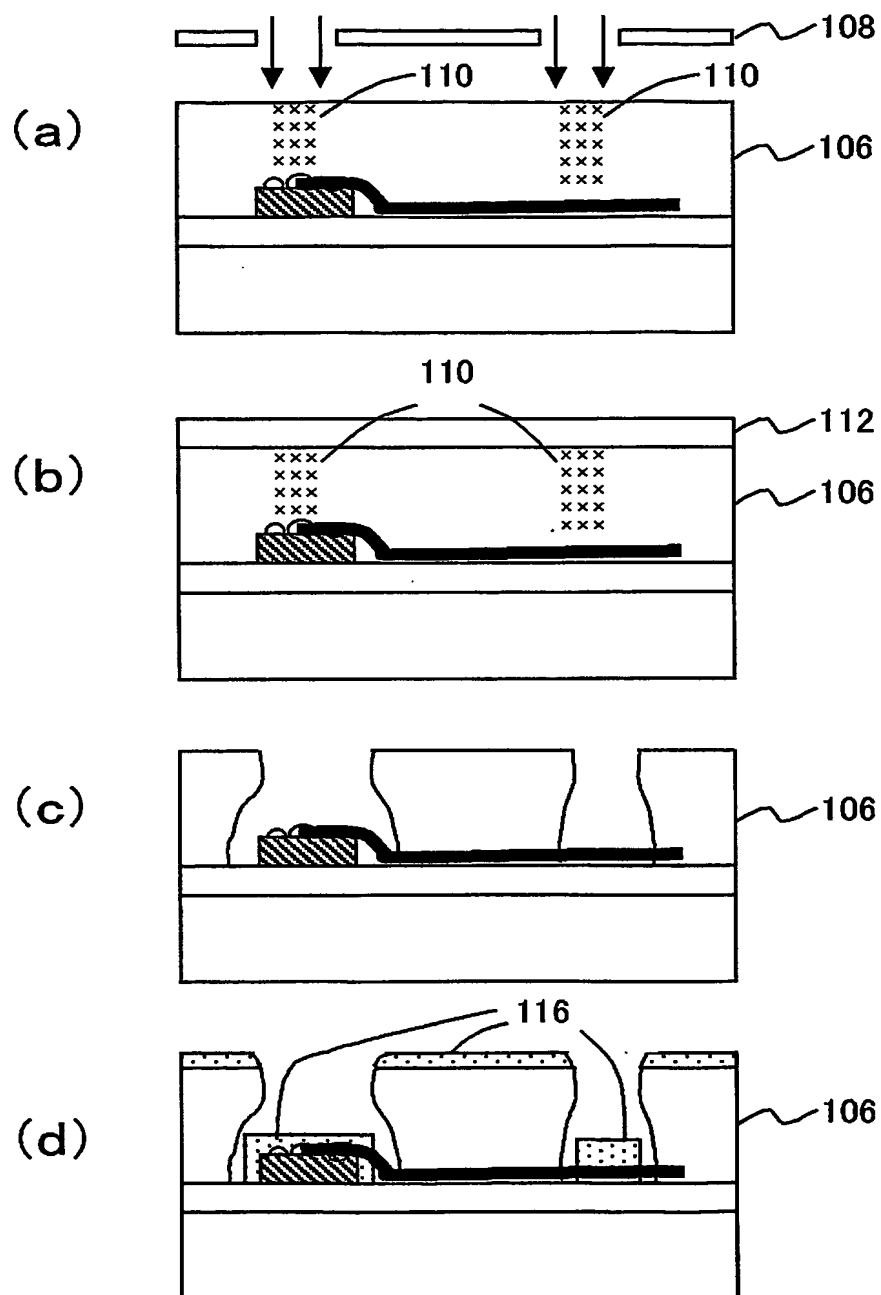
【図 16】



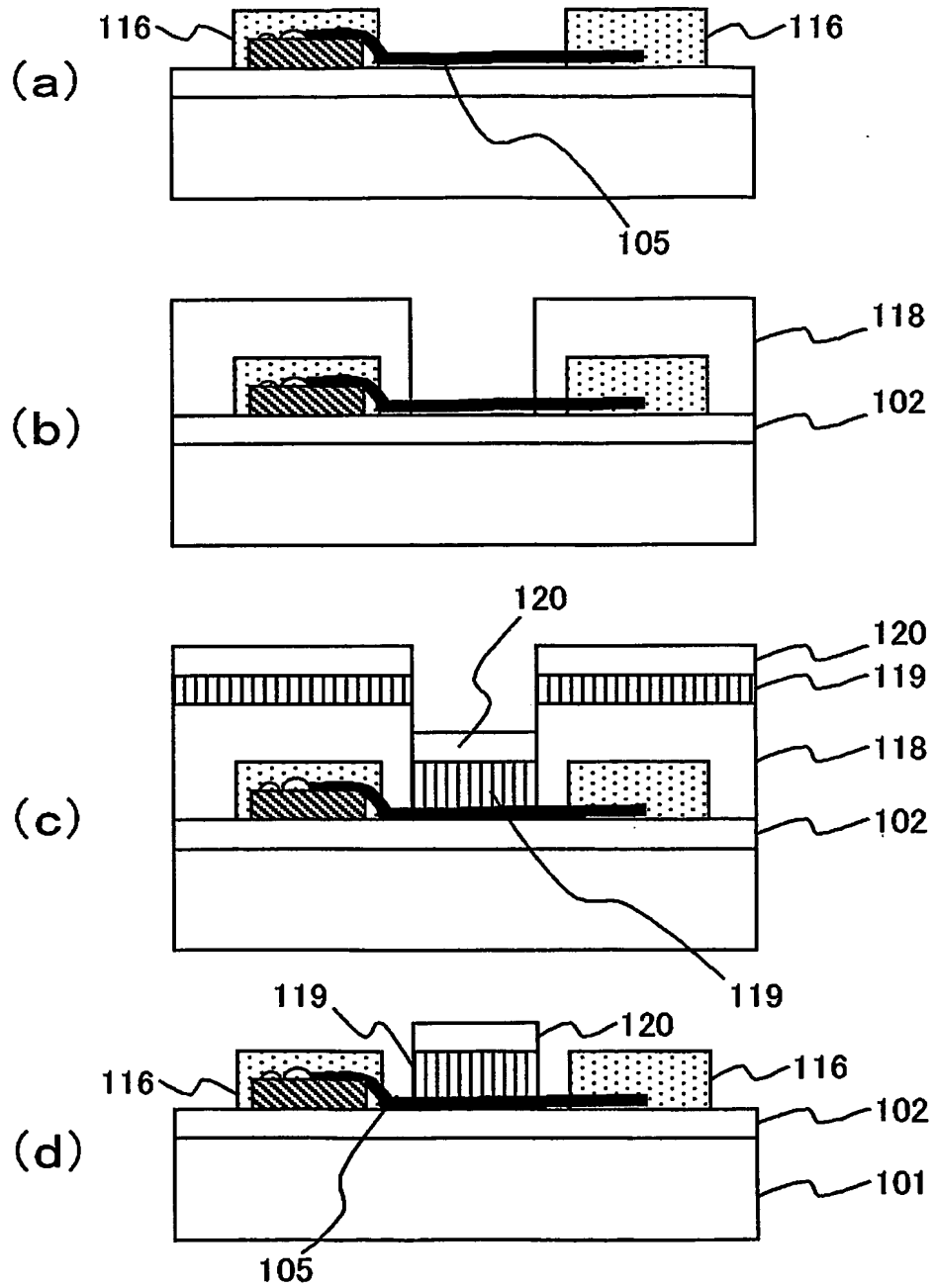
【図 17】



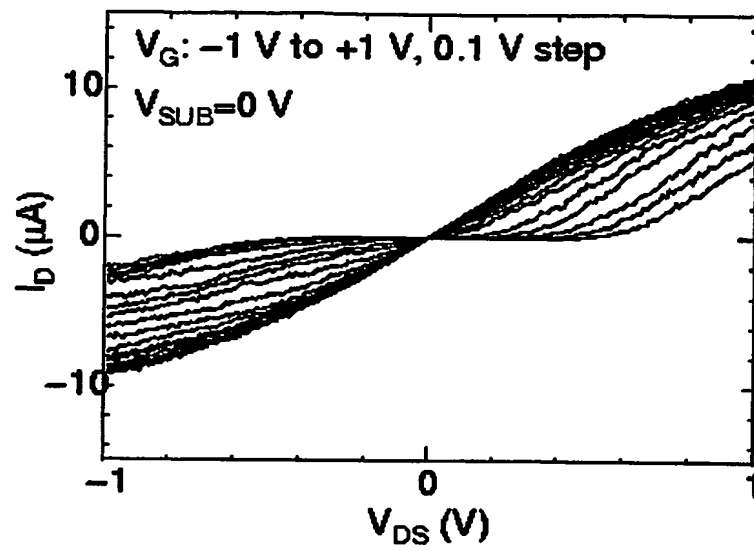
【図 18】



【図 19】



【図 20】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板との密着性、パターンニング特性に優れた単層カーボンナノチューブを高い収率で得る技術を提供する。

【解決手段】 ベーマイトを表面に有する触媒担体膜 104 上に、触媒担体膜 104 の一部を覆う触媒膜 150 を設け、この触媒膜 150 を起点として単層構造のカーボンナノチューブ 105 を気相成長させる。

【選択図】 図 17

特願 2002-226020

出願人履歴情報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名

日本電気株式会社

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.